

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

com. US 4,105,744 and US 3,956,372

(51)

Int. Cl. 2:

C 07 C 57-04

C 07 C 51-32

(19)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 25 26 238 A1

(11)

# Offenlegungsschrift 25 26 238

(21)

Aktenzeichen:

P 25 26 238.8

(22)

Anmeldetag:

12. 6. 75

(23)

Offenlegungstag:

2. 1. 76

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

17. 6. 74 USA 479724

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure durch Oxydation von Acrolein oder Methacrolein

(71)

Anmelder:

The Standard Oil Co., Cleveland, Ohio (V.St.A.)

(74)

Vertreter:

Redies, F., Dr.-Ing. Dr.jur.; Redies, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Türk, D., Dr.; Gille, Ch., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf

(72)

Erfinder:

Dolhyj, Serge Roman, Parma; Milberger, Ernest Carl, Solon; Ohio (V.St.A.)

2526238

49 911 - BR

Anmelder: The Standard Oil Company, Midland Building,  
Cleveland, Ohio 44155/USA

---

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure  
durch Oxydation von Acrolein oder Methacrolein

---

Die Erfindung betrifft die Herstellung von ungesättigten Säuren aus den entsprechenden Aldehyden; sie betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure durch Oxydation von Acrolein oder Methacrolein in Gegenwart eines aktiven Katalysators der Formel



worin bedeuten: A Fe, Mn, Cu, Sn, Sb, Cr, Ce, U, Co, Ni,

Zn, Mg oder eine Mischung davon

a eine Zahl von 0 bis 12,

b eine Zahl von etwa 0,1 bis etwa 16,

c eine Zahl von etwa 0,5 bis etwa 12,

d eine Zahl von etwa 8 bis etwa 16 und

x die Anzahl der zum Absättigen der Valenz der anderen vorhandenen Elemente erforderlichen Sauerstoffatome,

bei einer erhöhten Temperatur von etwa 200 bis etwa 500°C.

Die erfindungsgemäß verwendeten aktiven katalytischen Materialien und ihre Herstellung sind bekannt. So ist beispielsweise der erfindungsgemäß verwendete Grundkatalysator, der Wolfram, Vanadin und Molybdän enthält, in der US-Patentschrift 3567 773 beschrieben. Andere erfindungsgemäß verwendete Katalysatoren sind ebenfalls bekannt und diese aktiven Katalysatoren werden erfindungsgemäß nicht modifiziert. Es hat sich gezeigt, daß diese bekannten Katalysatoren besonders wirksam sind bei der Herstellung von Acrylsäure und Methacrylsäure aus dem entsprechenden Aldehyd.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, diese Katalysatoren für die Herstellung von ungesättigten Säuren, insbesondere von Acrylsäure und Methacrylsäure, noch wirksamer zu machen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure durch Oxydation von Acrolein

509881/1142

oder Methacrolein in Gegenwart eines aktiven Katalysators der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

A Fe, Mn, Cu, Sn, Sb, Cr, Ce, U, Co, Ni, Zn, Mg oder eine Mischung davon,

a eine Zahl von 0 bis 12,

b eine Zahl von etwa 0,1 bis etwa 16,

c eine Zahl von etwa 0,5 bis etwa 12,

d eine Zahl von etwa 8 bis etwa 16 und

x die Anzahl der zum Absättigen der Valenz der übrigen vorhandenen Elemente erforderlichen Sauerstoffatome.

Bei einer erhöhten Temperatur von <sup>etwa</sup> 200 bis etwa 500°C, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein schichtenförmiger (beschichteter) Katalysator verwendet wird, der im wesentlichen aus einem inerten Trägermaterial mit einem Durchmesser von mindestens 20 Mikron und einer äußeren Oberfläche sowie einem durchgehenden Überzug aus dem aktiven Katalysator auf dem inerten Träger besteht, der fest an der äußeren Oberfläche des Trägers haftet.

Durch Verwendung dieser schichtenförmigen Katalysatoren bei der Reaktion zur Herstellung von ungesättigten Säuren wird eine sehr geringe Exothermie erzeugt, welche die bessere Steuerung der Umsetzung erlaubt. Es werden hohe Ausbeuten in einem einzigen Durchgang erzielt und unerwünschte Nebenprodukte eliminiert.

Hauptaspekt der vorliegenden Erfindung ist der erfindungsgemäß verwendete, spezielle schichtenförmige Katalysator. Der spezielle schichtenförmige Katalysator besteht aus einem inneren Trägermaterial mit einer äußeren Oberfläche und einem auf dieser äußeren Oberfläche befindlichen Überzug aus dem aktiven katalytischen Material. Diese Katalysatoren können nach den verschiedensten Verfahren hergestellt werden.

Das Trägermaterial für den Katalysator bildet den inneren Kern des Katalysators. Dies ist ein im wesentlichen inerte Träger und er kann im wesentlichen irgendeine beliebige Teilchengröße haben, obgleich ein Durchmesser von mehr als 20 Mikron bevorzugt ist. Für die erfindungsgemäße Verwendung in einem kommerziellen Reaktor besonders bevorzugt sind solche Träger, die kugelförmig sind und einen Durchmesser

von etwa 0,32 bis etwa 1,27 cm (1/8 bis 1/2 inch) aufweisen. Diese inerten Trägermaterialien können aus den verschiedensten Materialien ausgewählt werden, die bekannt dafür sind, daß sie bei der Oxydationsreaktion im wesentlichen inert sind. Unter dem hier verwendeten Ausdruck "im wesentlichen inert" sind solche Materialien zu verstehen, die bei der Herstellung von Acrylsäure aus Acrolein unter den Reaktionsbedingungen pro Durchgang eine Umwandlung von weniger als etwa 20 % ergeben. Geeignete Materialien für diese Träger sind die normalerweise verwendeten Oxide, wobei Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumoxid-Siliciumdioxid, Siliciumcarbid, Titandioxid und Zirkoniumdioxid bevorzugt sind.

Die zweite Komponente des schichtenförmigen Katalysators ist das aktive katalytische Material, das in Form einer Schicht auf den inerten Träger aufgebracht wird. Bei diesen aktiven katalytischen Materialien kann es sich um irgendeines der Materialien handeln, die unter die oben angegebene allgemeine Formel fallen. Wie bereits weiter oben angegeben, sind diese katalytisch aktiven Materialien bekannt, ihre Verwendung in Form von schichtenförmigen Katalysatoren ist jedoch nicht bekannt. Bevorzugte aktive katalytische

Materialien sind solche der oben angegebenen allgemeinen Formel, die nur Wolfram, Vanadin und Molybdän enthalten, d. h. in denen  $a$  null ist. Bevorzugt sind auch solche Katalysatoren, in denen  $a$  eine Zahl von größer als 0 und  $A$  Ce, Cu, U, Co, Sn, Sb, Cr oder eine Mischung davon bedeuten. Spezifische Katalysatoren von besonderem Interesse sind solche, die Zinn oder Kupfer allein oder in Kombination mit anderen Materialien, wie Antimon oder Chrom, enthalten.

Die schichtenförmigen Katalysatoren werden aus diesen aktiven katalytischen Materialien und einem Trägermaterial hergestellt. Das zweckmäßigste Verfahren zu ihrer Herstellung besteht darin, daß man das Trägermaterial mit Wasser teilweise benetzt und das teilweise feuchte Trägermaterial in einem Pulver des aktiven Katalysators wälzt. Dies wird am zweckmäßigsten dadurch erreicht, daß man das teilweise feuchte Trägermaterial in eine sich drehende Trommel oder Flasche einführt und dem sich drehenden Material den gepulverten Katalysator zugibt. Dabei wird ein gleichmäßiger schichtenförmiger Katalysator erhalten.

Das Verfahren zur Oxydation von Acrolein zu Acrylsäure oder zur Oxydation von Methacrol in zu Methacrylsäure



ist an sich bekannt. Diese Reaktionen werden im allgemeinen in der Weise durchgeführt, daß man eine Mischung aus dem ungesättigten Aldehyd und molekularem Sauerstoff bei einer erhöhten Temperatur von etwa 200 bis etwa 500°C mit dem Katalysator in Kontakt bringt. Diese Reaktionen können bei Atmosphärendruck, bei Überdruck oder bei Unterdruck unter Anwendung von Kontaktzeiten von weniger als 1 Sekunde bis zu einigen Sekunden oder mehr durchgeführt werden. Die Umsetzung wird am zweckmäßigsten in einem Fixbettreaktor durchgeführt, obgleich sie auch in einem Fließbettreaktor durchgeführt werden kann, vorausgesetzt, daß das Trägermaterial in bezug auf seine Teilchengröße klein genug ist.

Die drei Hauptvorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind folgende:

- 1.) die Exothermie der Reaktion ist wesentlich geringer, d. h. mit anderen Worten, die Differenz zwischen der Badtemperatur und der Reaktionstemperatur ist sehr viel kleiner als bei Verwendung des reinen katalytischen Materials allein oder bei Verwendung des katalytischen Materials in Mischung mit einem Trägermaterial;

- 2.) es wurde gefunden, daß die unter Verwendung des schichtenförmigen Katalysators pro Durchgang erzielte Umwandlung ebenso gut oder besser ist als bei Verwendung der nicht-schichtenförmigen Katalysatoren;
- 3.) es wurde gefunden, daß die schichtenförmigen Katalysatoren in einigen Fällen die Bildung von Essigsäure als unerwünschtes Nebenprodukt praktisch eliminieren.

Aufgrund dieser Vorteile stellt der erfindungsgemäß verwendete Katalysator bei der Herstellung von ungesättigten Säuren einen wesentlichen Fortschritt auf diesem Gebiet der kommerziellen Technologie dar.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

#### Vergleichsbeispiele A - B und Beispiele 1 bis 2

Vergleich der schichtenförmigen Katalysatoren mit nicht-schichtenförmigen Katalysatoren-----

Ein erfindungsgemäß verwendeter Grundkatalysator der Formel

$W_{1,2}V_3Mo_{12}O_x$  wurde hergestellt aus 72,0 g  $MoO_3$ , 11,3 g  $V_2O_5$  und 9,19 g Wolframmetallpulver durch Kochen unter Rückfluß

in Wasser. Die dabei erhaltene Aufschlammung wurde eingedampft

und 3 Tage lang bei etwa  $115^{\circ}\text{C}$  getrocknet. Es wurde ein trockenes Pulver erhalten. Dieses Pulver wurde in Form einer Schicht auf ein SA 5223 Alundum mit einer Teilchengröße von 2,0/0,60mm (10/30 mesh) aufgebracht, in-dem man 25 g Alundum mit 1,03 ccm Wasser benetzte und 6,25 g des oben hergestellten aktiven Katalysators in 5 gleichen Portionen zugab. Während und nach jeder Zugabe wurde das Alundum in einer Glasflasche gedreht. Es wurden harte, gleichmäßige schichtenförmige Katalysatoren erhalten, die aus dem Alundumträger und einem durchgehenden, fest daran haftenden Überzug aus dem Katalysator bestanden.

Die Oxydationsversuche wurden in einem rohrförmigen 20 ccm-Reaktor durchgeführt, der aus einem Rohr aus rostfreiem Stahl mit einem Innendurchmesser von 1 cm bestand. In einem Verhältnis von 1/10/6 wurden Acrolein, Luft und Wasserdampf als Reaktanten eingeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse, die in der folgenden Tabelle I angegeben sind, werden wie folgt ausgedrückt:

2526238

- 10 -

Ausbeute in einem einzigen Durchgang (%) =  $\frac{\text{Mole des gebildeten Produktes} \times 100}{\text{Mole an zugeführtem Acrolein}}$

Umwandlung (%) =  $\frac{\text{Mole an umgesetztem Acrolein} \times 100}{\text{Mole an zugeführtem Acrolein}}$

Selektivität (%) =  $\frac{\text{Mole an gebildeter Acrylsäure} \times 100}{\text{Mole an umgesetztem Acrolein}}$

509881/1142

Tabelle I

Einfluß der Schichtenbildung auf die Leistungsfähigkeit eines Katalysators der Formel

$\frac{W_1}{1,2} \frac{V}{3} \frac{Mo}{12} \frac{O}{x}$

Beispiel	Katalysator	Temperaturen, °C		Kontaktzeit in Sekunden	Ergebnisse, %		Umwandlung	Selektivität
		Bad	Exo-thermie	$\Delta T$	Ausbeute bei einem einzigen Durchgang	Acrylsäure Essigsäure		

5098 1142

Vgl.Bsp.A nicht-schichtenförmig

232 256 23 2,2 90,2 Spuren 100 90,2

Vgl.Bsp.B nicht-schichtenförmig

260 294 34 2,1 84,1 2,3 100 84,1

1 schichtenförmig

260 269 9 2,1 87,7 0 93,6 93,7

2 schichtenförmig

274 282 8 2,0 92,7 0 99,6 93,1

2526238

Aus den vorstehenden Daten ist zu ersehen, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren den bekannten Katalysatoren dadurch überlegen sind, daß sie eine niedrigere Exothermie aufweisen, Acrylsäure in höheren Ausbeuten in einem einzigen Durchgang bilden und keine Essigsäure als Nebenprodukt entsteht.

Vergleichbeispiele C und D und Beispiele 3 bis 7

Wirkung von verschiedenen Mengen an aktivem Katalysator

Auf die gleiche Weise wie oben angegeben, wurde ein aktiver Katalysator der Formel  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0,5}\text{W}_{1,2}\text{V}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_x$  hergestellt und in verschiedenen Mengen auf Alundum in Form einer Schicht aufgebracht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle II angegeben. Die Herstellung von Acrylsäure aus Acrolein wurde wie oben angegeben durchgeführt.

Tabelle II

Einfluß der verschiedenen Mengen an aktivem katalytischem Material auf die Reaktion von Acrolein zu Acrylsäure

Beispiel	Katalysator	Temperaturen in °C		$\Delta T$	Zeit in Sekunden	Ergebnisse in %		Umwandlung	Selektivität
		Bad	Exothermie			Ausbeute bei einem einzigen Durchgang	Acrylsäure Essigsäure		
Vgl. Bsp. C	nicht-schichtenförmig	218	227	8	2,4	94,8	0	95,8	98,9
Vgl. Bsp. D	nicht-schichtenförmig	232	261	29	2,2	96,5	0,5	100	96,5
3	schichtenförmig 20% aktiv	246	251	6	2,2	92,8	0	94,5	98,2
4	schichtenförmig 20% aktiv	260	268	8	2,1	98,2	0	100	98,2
5	schichtenförmig 30% aktiv	232	239	7	2,3	91,4	0	93,0	98,3
6	schichtenförmig 30% aktiv	246	254	8	2,2	98,2	0	100	98,2
7	schichtenförmig 40% aktiv	232	242	10	2,2	97,7	0	100	97,7

2526238

Vergleichbeispiele E und F und Beispiele 8 bis 10Cer enthaltende Katalysatoren

Auf die gleiche Weise wie oben angegeben wurden Cer-katalysatoren der Formel  $\text{Ce}_2\text{W}_{1,2}\text{V}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_x$  hergestellt und in bezug auf die Herstellung von Acrylsäure geprüft. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III angegeben.



Tabelle III

Einfluß der Schichtenbildung auf Cer enthaltende Katalysatoren

Beispiel	Katalysator	Bad Exothermie Temperaturen in °C	Exothermie $\Delta T$ in Sekunden	Ergebnisse in %		
				Ausbeute bei einem einzi- gen Durchgang	Umwand- lung	Selekti- vität

Vgl. Bsp. B nicht-schichtenförmig						
	288	301	13	2,0	96,1	96,1
8 schichtenförmig 30 % aktiv						
	288	294	7	2,0	73,7	97,3
9 schichtenförmig 30 % aktiv						
	316	321	6	1,9	87,7	96,3
10 schichtenförmig 30 % aktiv						
	329	335	6	1,9	96,0	96,0

509881/1142

+) in keinem der Versuche wurde Essigsäure gebildet.

2526238

P a t e n t a n s p r ü c h e

- ① Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure durch Oxydation von Acrolein oder Methacrolein in Gegenwart eines aktiven Katalysators der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

A Fe, Mn, Cu, Sn, Sb, Cr, Ce, U, Co, Ni, Zn, Mg oder eine

Mischung davon,

a eine Zahl von 0 bis 12,

b eine Zahl von etwa 0,1 bis etwa 16,

c eine Zahl von etwa 0,5 bis etwa 12,

d eine Zahl von etwa 8 bis etwa 16 und

x die Anzahl der zum Absättigen der Valenz der übrigen

vorhandenen Elemente erforderlichen Sauerstoffatome

bei einer erhöhten Temperatur von etwa 200 bis etwa 500°C,

dadurch gekennzeichnet, daß ein schichtenförmiger Kataly-

sator verwendet wird, der im wesentlichen aus einem inerten

Trägermaterial mit einem Durchmesser von mindestens 20

Mikron und einer äußeren Oberfläche und einem durchgehenden

Überzug aus dem aktiven Katalysator auf dem inerten Träger, der fest an der äußeren Oberfläche des Trägers haftet, besteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der aktive Katalysator etwa 10 bis etwa 100 Gew.% des inerten Trägers ausmacht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der inerte Träger aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumoxid-Siliciumdioxid, Siliciumcarbid, Titandioxid und Zirkoniumdioxid ausgewählt wird.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein aktiver Katalysator der in Anspruch 1 angegebenen allgemeinen Formel verwendet wird, in dem a die Zahl 0 bedeutet.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein aktiver Katalysator der in Anspruch 1 angegebenen allgemeinen Formel verwendet wird, in der a eine Zahl von größer als 0 und A Ce, Cu, U, Co,

Sn, Sb, Cr oder eine Mischung davon bedeuten.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß A Sn, Cu oder eine Mischung davon bedeutet.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß A Cu bedeutet.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß A Sb und Cu bedeutet.

9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß A Cr und Cu bedeutet.

- . -